

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06256456 A**

(43) Date of publication of application: **13.09.94**

(51) Int. Cl

C08G 18/58
C08G 18/66
C08G 18/67
C08G 59/17
C08L 75/04

(21) Application number: **05046684**

(22) Date of filing: **08.03.93**

(71) Applicant: **NIPPON YUPIKA KK**

(72) Inventor: **TAKAYANAGI TAKASHI**
NAKAMURA HIROSHI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting resin composition having good weather resistance, chemical resistance and blocking resistance and being useful as a decorative construction material for articles represented by desks, furniture and wall materials.

CONSTITUTION: This thermosetting resin composition is prepared by mixing 100 pts.wt. urethane-modified epoxy acrylate obtained by reacting the secondary hydroxyl

groups of an epoxy acrylate obtained by reacting an epoxy compound having at least one epoxy group in the molecule with an unsaturated monobasic acid with an isocyanate compound having at least two aliphatic isocyanate groups in the molecule with 10-150 pts.wt. aromatic diallyl ester compound and/or its prepolymer, wherein the epoxy acrylate contains 20-100 pts.wt. epoxy acrylate obtained by reacting a hydrogenated bisphenol-A-derived epoxy compound with an unsaturated monobasic acid.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256456

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/58	NEK	8620-4 J		
18/66	NES	8620-4 J		
18/67	NFA	8620-4 J		
59/17	NHG	8416-4 J		
C 08 L 75/04	NFX	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-46684

(22)出願日 平成5年(1993)3月8日

(71)出願人 000230364

日本ユピカ株式会社

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(72)発明者 高柳 尚

神奈川県平塚市東八幡5-3-3 日本ユ
ピカ株式会社技術研究所内

(72)発明者 中村 寛志

神奈川県平塚市東八幡5-3-3 日本ユ
ピカ株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 机、家具、壁材に代表される装飾用としての建築材料に有用な、耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性の良好な熱硬化性樹脂組成物を得る。

【構成】 1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(イ)と不飽和一塩基酸(ロ)との反応で得られたエポキシアクリレート(ハ)の2級水酸基と1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)とを更に反応して得られたウレタン変性エポキシアクリレート(A)100重量部に対し、芳香族ジアリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)を10~150重量部配合した熱硬化性樹脂組成物であって、エポキシアクリレート(ハ)中には水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応から得られたエポキシアクリレートが20~100重量部含まれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタン変性エポキシアクリレート

(A) 100重量部に対し、芳香族ジアリルエステル化合物及び／またはそのプレポリマー (B) を10～150重量部配合した耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性の良好な熱硬化性樹脂組成物であって、
ウレタン変性エポキシアクリレート (A) は、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (イ) と不飽和一塩基酸 (ロ) との反応で得られたエポキシアクリレート (ハ) の2級水酸基と1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物 (ニ) とを更に反応させて得られたものであり、

エポキシアクリレート (ハ) 中には水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応から得られたエポキシアクリレートが20～100重量%含まれるものであることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 ウレタン変性エポキシアクリレート

(A) 100重量部に対し、不飽和ポリエステル (C) を10～200重量部配合し、さらにウレタン変性エポキシアクリレート (A) と不飽和ポリエステル (C) との混合物100重量部に対して芳香族ジアリルエステル化合物及び／またはそのプレポリマー (B) を10～150重量部配合した耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性の良好な熱硬化性樹脂組成物であって、

ウレタン変性エポキシアクリレート (A) は、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (イ) と不飽和一塩基酸 (ロ) との反応で得られたエポキシアクリレート (ハ) の2級水酸基と1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物 (ニ) とを更に反応させて得られたものであり、

エポキシアクリレート (ハ) 中には水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応から得られたエポキシアクリレートが20～100重量%含まれるものであることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性に優れた熱硬化性樹脂組成物に関するものである。本発明の熱硬化性樹脂組成物は机、家具、壁材に代表される装飾用としての建築材料に有用である。

【0002】

【従来の技術】 化粧板は、一般に不飽和ポリエステルをジアリルフタレート或いはジアリルフタレートのプレポリマーに溶解した不飽和ポリエステル樹脂を化粧紙に含浸させてプリプレグを作り、基材にプリプレグを必要な

枚数だけ重ね合わせて加熱、加圧（プレス法）して硬化させることによって製造されている。このようにして出来上がった化粧板は家具、建材として用いられている。

通常、化粧板用不飽和ポリエステル樹脂は、飽和ジカルボン酸もしくは飽和ジカルボン酸無水物および不飽和ジカルボン酸もしくは不飽和ジカルボン酸無水物の混合物と多価アルコールとの脱水縮合反応により得られる不飽和ポリエステルを重合性ビニル単量体および重合禁止剤と相互溶解させることにより得られる。不飽和ポリエステルの中でイソフタル酸系不飽和ポリエステルは、オルソフタル酸系不飽和ポリエステルに比べて分子量が高く設定でき、これをジアリルフタレート或いはジアリルフタレートのプレポリマーに相互溶解させて化粧紙に含浸させたプレプレグはブロッキングし難く、プレプレグ作製時の作業性に優れている。また、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂から作製した化粧板はオルソフタル酸系およびテレフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂から作製したものに比べて耐候性（耐黄変性、重量減少性）に優れている特徴を有している。化粧板は、建材関係に用いられるために太陽光線を直接或いは間接的に受ける場所に設置される場合が多い。従って、化粧板は太陽光線等の紫外線により黄変しにくいものが要求される。

【0003】 現状では、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂が家具、建材関係の化粧板用途に適したものであると認識されている。最近では建材関係の中で、特に台所、洗面台周辺、風呂場等の水回りの壁材または天井材として用いられるようになり、従来からの特徴である成形性、作業性、耐候性に加えて耐水性、耐アルカリ性および耐薬品性等が要求されるようになってきた。しかし、現在使われている化粧板は、不飽和ポリエステルをベースとしているために耐水性が悪く、化粧板が長期使用で膨れを発生したりする。また、最近では水回りのかびを除去するためにアルカリ性の薬剤を使用する機会も多く、耐アルカリ性の悪い不飽和ポリエステル樹脂を使用した化粧板は表面に細かいクラックが発生する。このように不飽和ポリエステルをベースとする化粧板は水回りで要求される性能（耐水性、耐アルカリ性）が必ずしも満足されない。

【0004】 耐酸性、耐アルカリ性で優れた性能を有するものとして、ビスフェノールAの誘導体を多価アルコール成分として用いた不飽和ポリエステル樹脂が知られている。しかし、これは耐候性で現行のイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂よりも相当に劣るという欠点がある。また、熱硬化可能な樹脂の中に耐薬品性に優れた性能を有するものとしてエポキシ樹脂とメタクリル酸とから得られるエポキシアクリレートを重合性ビニル樹脂に相互溶解して得たエポキシアクリレート樹脂が知られている。これは、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性に優れた性能を示し、パイプ、タンク、スクラバー等の化学装置用FRPのマトリックスとして用いられている。こ

のエポキシアクリレートをジアリルフタレート或いはジアリルフタレートのプレポリマーに溶解したエポキシアクリレート樹脂を化粧板に用いた場合、化粧板の耐アルカリ性および耐水性はイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を用いた時よりも良くなるが、他方耐候性は低下し、耐候性の促進試験で早期に黄変する傾向にある。また、エポキシアクリレートは不飽和ポリエステルよりも分子量が低いためにプリプレグ化した時にブロッキングを起こしたり、べた付いたりする欠点を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における上記したような課題を解決し、耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の優れた特性を残し、欠点を改良するために鋭意研究を重ねた結果、エポキシアクリレートの2級水酸基と、脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物とを反応させて芳香族ジアリルエステル化合物と相互溶解させて得られるウレタン変性エポキシアクリレート樹脂を用いることにより、従来のイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂と同等の作業性、硬化性を有し、欠点であった耐水性、耐アルカリ性に優れ、しかもイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂よりも優れた耐候性を有する樹脂組成物を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明の第1の発明はウレタン変性エポキシアクリレート(A) 100重量部に対し、芳香族ジアリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)を10~150重量部配合した耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性の良好な熱硬化性樹脂組成物であって、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)は、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(イ)と不飽和一塩基酸(ロ)との反応で得られたエポキシアクリレート(ハ)の2級水酸基と1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)とを更に反応させて得られたものであり、エポキシアクリレート(ハ)中には水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応から得られるエポキシアクリレートが20~100重量%含まれる、ものであることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0008】本発明に用いるエポキシアクリレート(ハ)は、1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(イ)と不飽和一塩基酸(ロ)とを公知のエステル化触媒を用いて90~160℃で0.5~5時間反応させることにより合成することができる。

【0009】1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(イ)としては、(ハロゲン化)ビスフェノールAまたはビスフェノールFとエピクロルヒドリ

ン、あるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応により合成されるジグリシジルエーテル、フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性またはアルカリ性の触媒下で反応させて得られるノボラックまたはレゾールと、エピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られる多官能グリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAとエピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応により合成されるジグリシジルエーテル、ポリエーテルグリコールあるいはポリグリコールとエピクロルヒドリン、あるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応により合成されるジグリシジルエーテル等が例示できる。これらのエポキシ化合物は単独あるいは併用して使用することができる。

【0010】不飽和一塩基酸(ロ)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等が例示できる。これらは、単独あるいは併用して使用する事が可能である。これらのうち硬化性、耐水、耐薬品性等を考慮するとメタクリル酸の使用が好ましい。エポキシ基と一塩基酸との反応触媒としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、N, N'-ジメチルアミン、ピリジン、トリアルキルアミン等の3級アミンおよびその塩酸塩、パラトルエンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、メルカプタン類、トリフェニルホスフィン、トリアルキルホスフィン等のホスフィン類、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等の置換イミダゾール類、金属ハロゲン化合物、金属水酸化物等が挙げられる。触媒は反応物100重量部に対して0.0001~20重量部の分量で使用される。

【0011】本発明において、エポキシアクリレート(ハ)中に水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応から得られたエポキシアクリレートを20~100重量%、好ましくは30~100重量%含まれるように配合する。エポキシアクリレートの原料として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂を一定割合使用することにより、本発明の熱硬化性樹脂組成物の耐候性及び耐水性を向上することができる。

【0012】上記エポキシ化合物(イ)と不飽和一塩基酸(ロ)とを反応してエポキシアクリレート(ハ)を合成する際に、ゲル化防止のために公知の重合禁止剤を使用することができる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ジターシャリブチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ターシャリブチルカテコール、ベンゾキノン、トルハイドロキノン類、銅塩等を挙げる事ができる。このようにしてでき上がったエポキシアクリレート(ハ)の2級水酸基に、1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)を室温~100℃で0.5~5時間かけて反応させる。この時、必要に応じて公知のウレタン化触媒を使用することができる。脂肪族性イソシアネート基

を有するイソシアネート化合物(ニ)の配合量としては、エポキシアクリレート(ハ)中の全水酸基1化学当量に対して0.05～0.80化学当量反応させるのが好ましい。イソシアネート化合物(ニ)をエポキシアクリレート(ハ)中の全水酸基1化学当量に対して0.80化学当量を越える量反応させると増粘が進み反応中にゲル化したり、得られた樹脂の粘度が高くなるので好ましくない。

【0013】1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの水素添加化合物、キシリレンジイソシアネートの水素添加化合物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート化合物およびそれらの多量体あるいはポリオール類と反応させた末端にイソシアネート基を有するプレポリマー等が例示できる。これらは単独あるいは2種類以上を併用して使用することができる。エポキシアクリレート(ハ)の合成および水酸基と脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)との反応は、無溶剤の状態或いはアセトン、トルエン、キシレン等の溶剤中でも反応させることができる。

【0014】本発明の前記組成物に、不飽和ポリエステル(C)を配合して使用することができる。従って本発明の第2の発明は、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)100重量部に対し、不飽和ポリエステル(C)を10～200重量部配合し、さらにウレタン変性エポキシアクリレート(A)と不飽和ポリエステル(C)との混合物100重量部に対して芳香族ジアリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)を10～150重量部配合した耐候性、耐薬品性および耐ブロッキング性の良好な熱硬化性樹脂組成物であって、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)は、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(イ)と不飽和一塩基酸(ロ)との反応で得られたエポキシアクリレート(ハ)の2級水酸基と1分子中に2個以上の脂肪族性イソシアネート基を有するイソシアネート化合物(ニ)とを更に反応させて得られたものであり、エポキシアクリレート(ハ)中には水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応から得られたエポキシアクリレートが20～100重量%含まれるものである上記の如く、本発明の第2の発明の熱硬化性樹脂組成物は、第1の発明の熱硬化性樹脂組成物が成分(A)のウレタン変性エポキシアクリレート100重量部に対して成分(B)の芳香族ジアリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマーを10～150重量部配合するのに対して、上記成分(A)と成分(C)の混合物100重量部に対して上記成分(B)を

10～150重量部配合した点で異なる。

【0015】不飽和ポリエステル(C)をウレタン変性エポキシアクリレート(A)に配合したものはプリプレグ化したときの貯蔵安定性を長くする効果がある。使用する不飽和ポリエステル(C)としては、一般に公知の方法により不飽和二塩基酸及び/または飽和二塩基酸および公知のグリコール成分を原料とした重縮合反応により得られた不飽和ポリエステルである。上記二塩基酸成分としては、例えばフマル酸、無水マレイン酸等の不飽和二塩基酸、無水フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の飽和二塩基酸が挙げられ、不飽和二塩基酸単独或いは飽和二塩基酸と併用して用いることができる。上記クリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジグリコール、水添ビスフェノールA等が挙げられる。

【0016】ウレタン変性エポキシアクリレート(A)と不飽和ポリエステル(C)の混合は、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)100重量部に対して不飽和ポリエステル(C)10～200重量部の範囲で使用する。不飽和ポリエステル(C)を上記200重量部を越える量を加えると耐薬品性、耐候性が低下する。このようにして第1の発明および第2の発明で得られたウレタン変性エポキシアクリレート(A)単独または不飽和ポリエステル(C)との混合した樹脂は、化粧板作製時の作業性を考慮してアセトン、トルエン、キシレン等に溶解させて用いるのが好ましい。プリプレグ作製時の乾燥性を考慮すると、アセトン、トルエンの使用が好ましい。

【0017】本発明で用いられる芳香族アリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレートおよびそれらをベースとしたプレポリマーが挙げられる。これらは、単独或いは併用して用いることができる。芳香族アリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)の添加量は、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)あるいはウレタン変性エポキシアクリレート(A)と不飽和ポリエステル(C)を混合したもの100重量部に対して、通常10～150重量部、好ましくは10～100重量部の範囲で使用することができる。芳香族アリルエステル化合物及び/またはそのプレポリマー(B)の添加量が上記10重量部未満の時は硬化性が悪くなり、150重量部を越える場合は芳香族アリルエステル化合物ポリマーに物性が近くなり、耐候性が低下するおそれがある。これらは、プリプレグ作製時に添加して用いられる。

【0018】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分の外に、重合開始剤、重合禁止剤、内部離型剤、重合促

進剤、顔料、紫外線吸収剤等の添加剤とを混合することにより得られる。また、スチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル単量体を本発明に阻害しない範囲で用いることができる。ここで用いる重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーセンゾエート等の加熱分解型の過酸化物が挙げられる。なかでも使い易くしかも経済的な過酸化ベンゾイルが好ましい。

【0019】

【実施例】以下に実施例、比較例および参考例により本発明を更に詳細に説明する。

参考例1

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして日本チバガイギー(株)製の“アラルダイト#260”700g、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして新日本理化(株)製の“リカレジンHBE-100”300g、メタクリル酸440g、ハイドロキノン0.56g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩2.88gを仕込み、120~125℃で反応させた。酸価が10まで反応させエポキシアクリレート(ハ)を得た。この反応溶液を70℃まで冷却した。この系にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを系中に加え、ジイソシアネート化合物として日本ポリウレタン(株)製のヘキサメチレンジイソシアネート248gを系中に滴下した。赤外吸収スペクトルでイソシアネート基(-NCO)に帰属する2270cm⁻¹の吸収がなくなるまで70℃で反応させた。最後にトルエン723gをフラスコに投入し、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-1)とした。

【0020】参考例2

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして日本チバガイギー(株)製の“アラルダイト#260”700g、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして新日本理化(株)製の“リカレジンHBE-100”300g、メタクリル酸440g、ハイドロキノン0.56g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩2.88gを仕込み、115~120℃で反応させた。酸価が10まで反応させエポキシアクリレート(ハ)を得た。この反応溶液を70℃まで冷却した。この系にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを系中に加え、ジイソシアネート化合物としてダイセルヒュルス(株)製のイソホロンジイソシアネート248gを系中に滴下した。赤外吸収スペクトルでイソシアネート基(-NCO)に帰属する2270cm⁻¹の吸収がなくなるまで70℃で反応させた。最後にトルエン723gをフラスコに投入し、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-2)とした。

【0021】参考例3

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた

4つ口フラスコにフマル酸461g、プロピレングリコール196g、エチレングリコール74g、水添ビスフェノールA112gを仕込み、210℃で酸価10まで反応させた。このアルキッド樹脂をトルエン300gに溶解し、不飽和ポリエステル(C)とした。この(C)50重量部に、参考例1で得たウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-1)500重量部を混合して、樹脂(A-3)とした。

【0022】参考例4

10 乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコに水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして旭電化工業(株)製の“EP4080”1000g、メタクリル酸350g、ハイドロキノン0.54g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩2.70gを仕込み、120~125℃で反応させた。酸価が10まで反応させエポキシアクリレート(ハ)を得た。この反応溶液を70℃まで冷却した。この系にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを系中に加え、ジイソシアネート化合物として日本ポリウレタン(株)製のヘキサメチレンジイソシアネート240gを系中に滴下した。赤外吸収スペクトルでイソシアネート基(-NCO)に帰属する2270cm⁻¹の吸収がなくなるまで70℃で反応させた。最後にトルエン681gをフラスコに投入し、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-4)とした。

【0023】参考例5

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにビスフェノールF型ジグリシジルエーテルとして大日本インキ化学工業(株)製の“エピクロン#830”405g、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとして新日本理化(株)製の“リカレジンHBE-100”420g、メタクリル酸369g、ハイドロキノン0.47g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩2.36g仕込み、115~120℃で反応させた。酸価が10まで反応させエポキシアクリレート(ハ)を得た。この反応溶液を70℃まで冷却した。この系にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを系中に加え、ジイソシアネート化合物としてダイセルヒュルス(株)製のイソホロンジイソシアネート219gを系中に滴下した。赤外吸収スペクトルでイソシアネート基(-NCO)に帰属する2270cm⁻¹の吸収がなくなるまで70℃で反応させた。最後にトルエン600gをフラスコに投入し、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-5)とした。

【0024】参考例6

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにフマル酸461g、プロピレングリコール284g、水添ビスフェノールA112gを仕込み、210℃で酸価10まで反応させた。このアルキッド樹脂をトルエン367gに溶解し、不飽和ポリエステ

ル(ハ)とした。この(ハ)1000重量部に、参考例4で得たウレタン変性エポキシアクリレート(A)(A-4)500重量部を混合して、樹脂(A-6)とした。

【0025】参考例7

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにジグリシジルエーテルとして日本チバガイギー(株)製の“アラルダイト#260”1000g、メタクリル酸457g、ハイドロキノン0.58g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩2.91gを仕込み、115～120℃で反応させた。酸価が10まで反応させ、70℃まで冷却した。続いて、トルエン624gに溶解させ、エポキシアクリレート(B-1)とした。

【0026】参考例8

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにイソフタル酸326g、プロピレン glycole 129g、エチレングリコール158gを仕込み、190℃で酸価が20まで反応させた。続いて、無水マレイン酸193gを仕込み、210℃で酸価15まで反応させた。このアルキッド樹脂をトルエン300gに溶解させ、不飽和ポリエステル(B-2)とした。

【0027】参考例9

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにジグリシジルエーテルとして日本チバガイギー(株)製の“アラルダイト#260”500g、メタクリル酸228g、ハイドロキノン0.29g、触媒としてトリエチルアミン塩酸塩1.46gを仕込み、115～120℃で反応させた。酸価が10まだ反応させエポキシアクリレート(ハ)を得た。この反応溶液を70℃まで冷却した。この系にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを系中に加え、ジイソシアネート化合物として日本ポリウレタン(株)製のヘキサメチレンジイソシアネート158gを系中に滴下した。赤外吸収スペクトルでイソシアネート基(-NCO)に帰属する2270cm⁻¹の吸収がなくなるまで70℃で反応させた。最後にトルエン380gをフラスコに投入し、ウレタン変性エポキシアクリレート(A)(B-3)とした。

【0028】参考例10

乾燥空気導入管、攪拌装置、冷却装置、温度計の付いた4つ口フラスコにイソフタル酸326g、プロピレン glycole 129g、エチレングリコール124g、水添ビスフェノールA132gを仕込み、190℃で酸価が20まで反応させた。続いて、無水マレイン酸193gを仕込み、210℃で酸価15まで反応させた。このアルキッド樹脂をトルエン305gに溶解させ、不飽和ポリエステル(B-4)とした。

【0029】実施例1～6および比較例1～4

参考例1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10で作

製した樹脂を表1および3に示すように芳香族ジアリルエステル化合物(B)のジアルリルフタレート(DAP)またはこれとDAPプレポリマー等と配合して実施例1～6および比較例1～4の樹脂組成物を得た。表1および3に示す樹脂組成物を80g/m²のパターン紙に常法に従って含浸量が90g/m²となるように含浸させ、乾燥機を通して溶剤(トルエン)を除去し、樹脂が含浸したプリプレグを得た。これらのプリプレグを用いて次に示す評価方法で耐ブロッキング性、保存安定性の比較を行った。これらのプリプレグを厚み4mmのベニヤ合板の上に重ね合せ、半ツヤジュラルミン板を鏡面板に用いて、圧力10kg/cm²、温度150℃で5分成形を行い化粧板を得た。これらの化粧板を用いて次に示す評価方法で耐水性、耐アルカリ性、耐酸性、耐候性の比較を行った。

【0030】耐ブロッキング性試験

80℃の乾燥機中で10分間乾燥させ溶剤を除去した。室温まで放置したプリプレグを重ね合わせ、40℃の乾燥機中で2時間放置した後、プリプレグを剥がすときの状態を評価した。

【0031】保存安定性

プリプレグを25℃の恒温室に保存し、1ヶ月後に取り出して10cm角に切り出して、これを10枚重ねて上記の条件で硬化させた。硬化物の面積によりプリプレグの保存安定性を評価した。プリプレグ作製直後の硬化物の面積を100として面積が80以上のものを合格とした。

【0032】耐酸性、耐アルカリ性試験

25℃の10%塩酸水溶液または5%水酸化ナトリウム水溶液に化粧板を浸漬し、1週間後にその溶液から取り出して、化粧板表面の膨れ、クラックの発生状態を評価した。

【0033】耐水性試験

60℃の熱水に化粧板を浸漬し、2週間後に取り出して、化粧板表面の膨れ、クラックの発生状態を評価した。

【0034】耐候性試験

化粧板をスガ試験機(株)製のサンシャインウェザーメーターで200時間紫外線を照射させ、化粧板の色の変化を色差計で評価した。表2, 4に試験結果を示す。表2, 4から、本発明の熱硬化性樹脂組成物を使用した化粧板は耐水性、耐アルカリ性、耐候性に優れ、プリプレグ硬化前の特性も保存性、耐ブロッキング性において従来の不飽和ポリエステル、エポキシアクリレートより優れていることが分かる。耐ブロッキング性、耐水性、アルカリ性、耐酸性及び安定性の評価結果は、×:不良、△:やや不良、○:良好で示した。耐候性の評価は、以下の表示によりおこなった。

△b:この値が大きいほど黄変している。

△E:この値が大きいほど化粧板の変色が激しい。

11

12

【0035】

原 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
A-1	85	-	-	-	-
A-2	-	60	-	-	-
A-3	-	-	45	-	-
B-1	-	-	-	85	-
B-2	-	-	-	-	85
ジアリルフタレート	5	5	5	5	5
DAP プレポリマー	10	35	50	10	10
溶 媒	50	50	50	50	50
触媒	3	3	3	3	3
内部離型剤	1	1	1	1	1
t-ブチルカテコール	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

表1における溶媒、触媒及び内部離型剤の説明

溶媒：トルエン／アセトン重量比：=25／75

触媒：50%ベンゾイルバーオキシド

内部離型剤：アクセルプラスチック社製、商品名：Moldwiz INT-11A*1

【0036】

試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
硬化性	93	92	96	89	98
耐ブロッキング性	○	○	○	×	○
耐水性	○	○	○	○	△
耐アルカリ性	○	○	○	○	×
耐酸性	○	○	○	○	○
安定性	○	○	○	×	○
耐候性 △b	2.40	2.21	2.42	10.12	2.26
△E	2.61	2.40	2.67	10.65	2.58

【0037】

【表3】

原 料	(8)				
	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
A-4	90	—	—	—	—
A-5	—	90	—	—	—
A-6	—	—	90	—	—
B-3	—	—	—	90	—
B-4	—	—	—	—	90
ジアリルフタレート	10	10	10	10	10
溶 媒	50	50	50	50	50
触媒	3	3	3	3	3
内部離型剤	1	1	1	1	1
t-ブチルカテコール	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

表1における溶媒、触媒及び内部離型剤の説明

溶媒：トルエン／アセトン重量比：=25／75

触媒：50%ベンジルパーオキシド

内部離型剤：アクセルプラスチック社製、商品名：Moldwiz INT-11A*1

【0038】

【表4】

試験項目	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
硬化性	90	92	100	94	96
耐ブロッキング性	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	×
耐アルカリ性	○	○	○	○	×
耐酸性	○	○	○	○	○
安定性	○	○	○	○	○
耐候性 △b	2.06	2.24	1.95	11.25	2.19
△E	2.44	2.50	2.19	12.32	2.41

【0039】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、表2、4の結果から明らかに化粧板作製に必要な耐ブロッキング性、安定性を有し、

従来の樹脂より優れた耐候性と耐薬品性を兼ね備えた特性を有し、従って、机、家具、壁材に代表される装飾用としての建築材料に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成5年3月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】耐酸性、耐アルカリ性で優れた性能を有するものとして、ビスフェノールAの誘導体を多価アルコール成分として用いた不飽和ポリエステル樹脂が知られている。しかし、これは耐候性で現行のイソフタル酸系

不飽和ポリエステル樹脂よりも相當に劣るという欠点がある。また、熱硬化可能な樹脂の中に耐薬品性に優れた性能を有するものとしてエポキシ樹脂とメタクリル酸とから得られるエポキシアクリレートを重合性ビニル単量体に相互溶解して得たエポキシアクリレート樹脂が知られている。これは、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性に優れた性能を示し、パイプ、タンク、スクラバー等の化学装置用FRPのマトリックスとして用いられている。このエポキシアクリレートをジアリルフタレート或いは

ジアリルフタレートのプレポリマーに溶解したエポキシアクリレート樹脂を化粧板に用いた場合、化粧板の耐アルカリ性および耐水性はイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を用いた時よりも良くなるが、他方耐候性は低下し、耐候性の促進試験で早期に黄変する傾向にある。また、エポキシアクリレートは不飽和ポリエステルよりも分子量が低いためにプリプレグ化した時にブロッキングを起こしたり、べた付いたりする欠点を有する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.